

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 58 507.9

**Anmeldetag:** 13. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Norbert T o p f , 01187 Dresden/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger

**IPC:** C 07 C, C 10 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 24. Februar 2005  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

BEST AVAILABLE COPY

### **Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Insbesondere ist das Verfahren zum Betrieb mobiler und stationärer Aggregate geeignet.

Die Herstellung von Synthesegas aus Kohle, insbesondere unter Ausnutzung der Kernenergie, wird in DE 28 37 988 beschrieben.

Nach DE 30 41 053 ist der Einsatz von Kernenergie zur Herstellung eines Teiles des Synthesegases für die Methanolsynthese benötigten Kohlenmonoxids und Wasserstoffs durch thermische Methanspaltung in Gegenwart von Wasserdampf bekannt. Das methanhaltige Gas wird bei diesem Verfahren durch eine hydrierende Kohlespaltung erzeugt.

In EP 0 497 226 (DE 692 29 839) wird eine Methode zur Herstellung von Methanol unter Verwendung von Wärme aus einem gasgekühlten Hochtemperatur-Atomreaktor beschrieben. Dabei wird in diesem Hochtemperatur-Atomreaktor Wasserdampf hoher Temperatur erzeugt, der in einem Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyseur in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Aus einer Kohlendioxidquelle stammendes Kohlendioxid wird mit einem Teil des erzeugten Wasserstoffs katalytisch zu Kohlenmonoxid konvertiert und das hergestellte Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch einem Methanolreaktor zugeführt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, aus festen Kohlenstoffträgern, insbesondere solcher mit vermindertem Heizwert, flüssige Energieträger herzustellen, die als

Brennstoff für den Einsatz in Arbeitsmaschinen zum Betrieb insbesondere mobiler oder stationärer Aggregate geeignet sind. Als Kohlenstoffträger mit vermindertem Heizwert sind dabei fossile oder rezente Brennstoffe zu verstehen, die  
5 durch einen deutlichen natürlichen Sauerstoffgehalt und damit einen gewissen Oxydationszustand und dadurch bedingtem Heizwertverlust gegenüber sauerstoffarmen Brennstoffen gekennzeichnet sind, wie beispielsweise Biomasse oder Braunkohle. So beträgt z. B. im Holz das molare  
10 Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis 1:1. Ein weiterer Aspekt der Aufgabe besteht darin, das Verfahren ohne wesentliche verfahrensbedingte Kohlendioxidemission arbeiten soll.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe durch eine Kombination von Verfahrensschritten. Diese ist gekennzeichnet  
15 durch eine Zuführung von Energie externer Herkunft, die das dem natürlichen Oxydationszustand der eingesetzten Kohlenstoffträger entsprechende Energiedefizit kompensiert und als gespeicherter Energie im Endprodukt enthalten ist, einer vollständigen Nutzung des Kohlenstoffs im eingesetzten Kohlenstoffträger, einer Rückführung der Restgase in den Produktstrom im Verfahrensablauf und der Erzeugung einer depo-  
20 niefähigen Brennstoffasche. Die Erzeugung der zusätzlichen Energie ist nicht Gegenstand der Erfindung, im Sinne der Aufgabenstellung zur Schaffung eines Verfahrens zur vollständigen Ausnutzung des Kohlenstoffpotentials und der Ver-  
25 meidung einer Kohlendioxidemission sollte diese Energie möglichst ebenfalls ohne Kohlendioxidemission erzeugt werden und folglich nicht aus der Verbrennung fossiler oder rezenter Brennstoffe stammen.

30 Die zuzuführende externe Energie wird außer der Kompensation des Energiedefizits des sauerstoffhaltigen Kohlenstoffträgers letztendlich in den Energiegehalt des flüssigen

Energieträgers umgewandelt und somit in eine speicherbare Form überführt. Das bedeutet, dass mit diesem Verfahren prinzipiell auch Kohlenstoffträger mit höherem Heizwert, z.B. Steinkohle, in flüssige Energieträger unter Speicherung externer Energie in den herzustellenden flüssigen Produkten verarbeitet werden können.

Die zuzuführende externe Energie ist in Abhängigkeit von der Gestaltung der einzelnen Verfahrensschritte und der Art der eingesetzten Kohlenstoffträgers vorzugsweise Elektroenergie. Möglich ist auch der zumindest teilweise Einsatz thermischer Energie mit hohem Temperaturniveau von 1000 °C und mehr.

Die erfindungsgemäße Kombination besteht im wesentlichen aus den nachfolgend aufgeführten einzelnen Verfahrensschritten:

1. Brennstofftrocknung
2. Wasserelektrolyse
3. Vergasung einschließlich Gasreinigung
4. Synthese

Der Verfahrensschritt der Brennstofftrocknung dient der Erhöhung des Heizwertes der als Ausgangsprodukt für das Verfahren dienenden Kohlenstoffträger, da diese in der Regel mit einem zu hohen Wassergehalt und damit niedrigem Heizwert im Urzustand zur Verfügung stehen. Die Energie für diese Trocknung stammt aus der Verfahrenskombination, speziell aus dem Verfahrensschritt Vergasung, oder ist zumindest teilweise Energie externer Herkunft. Für diesen Verfahrensschritt Brennstofftrocknung sind prinzipiell die bekannten Trocknungsverfahren einsetzbar. Im Interesse der Gesamtaufgabe ist jedoch die Dampfwirbelschichttrocknung

die bevorzugte Trocknungsvariante. Der Grad der Trocknung wird in Abhängigkeit von der Elementarzusammensetzung des kohlenstoffhaltigen Materials und damit seines Energiegehaltes so gewählt, dass in dem nachfolgenden Verfahrensschritt Vergasung die endotherme Wasserspaltung so weit reduziert wird, um eine Vergasung ohne Fremdwärmezufuhr sondern Wärmeauskopplung zu ermöglichen.

Der Verfahrensschritt Wasserelektrolyse ist die Stelle, an der Elektroenergie externer Herkunft in die Verfahrenskombination einfließt. Hier wird Sauerstoff und Wasserstoff aus Wasser entsprechend dessen stöchiometrischer Zusammensetzung produziert. Der Sauerstoff dient als Vergasungsmittel im Verfahrensschritt Vergasung, während der Wasserstoff Bestandteil des Synthesegases wird.

Im Verfahrensschritt Vergasung wird der getrocknete Kohlenstoffträger mit dem Sauerstoff aus der Wasserelektrolyse als Vergasungsmittel zu einem Gas umgesetzt, das im wesentlichen aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff besteht. Das bevorzugte Vergasungsverfahren ist die zweistufige Wirbelschichtvergasung. Hierbei wird der Kohlenstoffträger in der ersten Stufe mit einem Gemisch aus einem Teil des für die Vergasung erforderlichen Sauerstoffs und dem Gemisch aus Kohlendioxid und Sauerstoff aus der vollständigen Oxydation des Vergasungsrückstandes aus der zweiten Stufe umgesetzt. In dieser ersten Stufe entsteht aus dem in kohlenstoffhaltigen Material enthaltenen Schwefel und den im natürlichen Ascheanteil enthaltenen oder zugesetzten Calciumverbindungen Calciumsulfid. Je nach Art des umzusetzenden kohlenstoffhaltigen Materials, insbesondere seines Restwassergehaltes nach der Trocknung und seiner Elementarzusammensetzung und davon abhängig seines Heizwertes, kann aus dem Vergasungsprozess zumindest ein Teil der für die

Trocknung erforderlichen Wärmeenergie ausgekoppelt werden oder aber die Zuführung externer Wärme erforderlich sein. Während in der ersten Vergasungsstufe eine reduzierende Atmosphäre vorherrscht, existiert in der zweiten Vergasungsstufe eine oxydierende Atmosphäre, wodurch die aus letzterer ausgetragene Asche des kohlenstoffhaltigen Materials im oxydiertem Zustand vorliegt und dem entsprechend Calciumsulfat enthält, dadurch nicht zu einer Schwefelwasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Wasser neigt und damit problemlos deponierbar ist. Das erzeugte Gas wird mit Hilfe von Gasreinigungsverfahren nach dem Stand der Technik auf die im Verfahrensschritt Synthese erforderliche Reinheit gebracht und danach mit dem aus der Wasserelektrolyse stammenden Wasserstoff auf das für die Synthese erforderliche Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Verhältnis eingestellt.

Im Verfahrensschritt Synthese wird das im Verfahrensschritt Vergasung erzeugte Gas in einen flüssigen Energieträger umgewandelt. Dabei kann es sich je nach Bedarf bzw. Marktlage um eine Kohlenwasserstoffsynthese z.B. nach Fischer-Tropsch, eine Methanolsynthese oder eine andere Synthese (z. B. Isobutylölsynthese) handeln. Da das für diese Synthesen erforderliche Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Gas aus dem Verfahrensschritt Vergasung bei Verzicht auf eine Kohlenmonoxidkonvertierung nicht eingehalten wird, sondern ein erheblicher Überschuss an Wasserstoff besteht, wird durch die Zugabe des Wasserstoffs aus dem Verfahrensschritt Wasserelektrolyse der Wasserstoffbedarf des Verfahrensschrittes Synthese gedeckt. Eine Konvertierung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff entfällt somit bei der erfindungsgemäßen Kombination und trägt damit zum kohlendioxidfreien Gesamtverfahren bei. Das Restgas aus der Synthese, das auf Grund des thermodynamisch bedingten Kohlendioxidgehaltes im

Gas aus der Verfahrensstufe Vergasung mit Kohlendioxid angereichert ist, wird in diese Verfahrensstufe zurückgeführt und unterliegt dort der Gleichgewichtseinstellung der Vergasungskomponenten, d. h., es wird in endothermer Reaktion  
5 am kohlenstoffhaltigem Material in Kohlenmonoxid umgewandelt.

Das Verfahren soll durch ein Beispiel an Hand der Verfahrensskizze näher erläutert werden. In dieser Skizze sind die einzelnen Verfahrensschritte und die Stoffströme dargestellt.  
10

Als Kohlenstoffträger werden 290 t/h mechanisch aufbereitete Rohbraunkohle E mit einem Heizwert bezogen auf wasserfreie Substanz von  $H_{u_{wf}}$  von 23.160 kJ/kg und einem Wassergehalt von 58 Ma.-% dem Dampfwirbelschichttrockner 1 zugeführt und dort zu 138 t/h Trockenbraunkohle F mit einem  
15 Restwassergehalt von 12 Ma.-% und einem Heizwert von 20.000 kJ/kg getrocknet. Der Trocknungswärmebedarf von 380.000 MJ/h wird zu etwa einem Drittel aus der Kühlung des Rohgases H und zu etwa zwei Drittel durch direkte Wärmeauskoppelung aus der Wirbelschichtvergasungsstufe 3/1 und/oder 3/2  
20 gewonnen. Es entstehen 152 t/h Abdampf G, der kondensiert wird, wobei die frei werdende Kondensationswärme als Niedertemperaturwärme einer extern Nutzung zugeführt werden kann.

25 In der Wasserelektrolyse 2 werden aus Wasser, gegebenenfalls aufbereitetem Abdampfkondensat aus G, 80.000 m<sup>3</sup>i.N./h Sauerstoff und 160.000 m<sup>3</sup>i.N./h Wasserstoff erzeugt. Bei einem Elektroenergiebedarf von 4,5 kWh für 1 m<sup>3</sup>i.N. Wasserstoff und entsprechend 0,5 m<sup>3</sup>i.N Sauerstoff entspricht das  
30 einer elektrischen Leistung von 720 MW.

Etwa zwei Drittel des elektrolytisch erzeugten Sauerstoffs C gelangen in die erste Stufe des Wirbelschichtvergasers 3/1 und werden dort mit der Trockenbraunkohle F und dem Syntheserestgas O zu dem Rohgas H umgesetzt. Der kohlenstoffhaltige Vergasungsrückstand I aus der ersten Stufe wird in der zweiten Stufe des Wirbelschichtvergasers 3/2 mit dem restlichen Drittel des elektrolytisch erzeugten Sauerstoffs zu einem Gemisch aus Kohlendioxid und Sauerstoff hoher Temperatur umgesetzt. Die Asche L des kohlenstoffhaltigen Materials wird aus der 2. Stufe des Wirbelschichtvergasers ausgetragen. Auf Grund der dort herrschenden oxydierenden Atmosphäre ist diese Asche frei von Calciumsulfid und neigt infolgedessen nicht zur Schwefelwasserstoffentwicklung bei Feuchtigkeitseinwirkung. Diese Asche kann deshalb problemlos deponiert werden. Das Gemisch aus Kohlendioxid und Sauerstoff aus der zweiten Stufe der Vergasung wird nach einer Heißgasgrobentstaubung als zusätzliches Vergasungsmittel der ersten Stufe zugeführt.

Das Rohgas H aus der zweistufigen Wirbelschichtvergasung gelangt in die Gasreinigung und -kühlung. Dort wird dem Gas die nutzbare Wärme entzogen und als Heizwärme der Dampf-wirbelschichttrocknung 1 zugeführt. Staub und Fremdstoffe, z. B. Schwefelverbindungen, werden entsprechend den Erfordernissen der Methanolsynthese, insbesondere der Grenzwerte für die Katalysatorbelastung, mittels Verfahren entsprechend dem Stand der Technik aus dem Gas entfernt und als Rückstände N der Gasreinigung aus dem Prozess ausgeschleust. Es resultieren 276.000 m<sup>3</sup>i.N./h Reingas M mit 43,3 Vol.-% Kohlenmonoxid und 31,2 Vol.-% Wasserstoff. Der Rest ist im wesentlichen Kohlendioxid und etwas Methan.

Das für die Synthese von Methanol erforderliche Volumen-verhältnis Wasserstoff : Kohlenmonoxid von rund 2,0 wird



von dem Reingas nichtaufgebracht. Deshalb wird der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff wie vorgesehen diesem Reingas zur Einstellung des notwendigen Wasserstoffgehaltes zugesetzt und das resultierende Synthesegas der Methanolsynthese 5 zugeführt. Dort entstehen im wesentlichen Methanol und einige Nebenprodukte wie Dimethylether, höhere Alkohole oder Methan, die entweder im Zielprodukt Rohmethanol Q verbleiben oder zusammen mit dem Syntheserestgas O, in dem auch das im Synthesegas vorhandene Kohlendioxid angereichert ist, der ersten Stufe des Wirbelschichtvergasers wieder zugeführt werden. Dort stellt sich die Gaszusammensetzung entsprechend den herrschenden thermodynamischen Vergasungsgleichgewichten erneut ein.

Auf Grund des hinsichtlich Kohlenstoffbilanz geschlossenen Verfahrenssystems wird der im kohlenstoffhaltigen Material enthaltene Kohlenstoff vollständig in das Zielprodukt Methanol einschließlich der äquivalenten Mengen an Nebenprodukten umgesetzt. Damit arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren ohne Kohlendioxidemission. Die Ausschleusung eines Nebengasstromes wie in der Verfahrensskizze dargestellt wäre vom Prinzip des Verfahrens her nicht erforderlich.

Da jedoch ein Eintrag von Luft und damit Stickstoff zum Beispiel bei der Zuführung der Trockenbraunkohle in den Wirbelschichtvergasers nicht von vornherein vollständig ausgeschlossen werden kann, ist ein Austrag von Ausschleusgas P aus dem System vorgesehen. Dieses Ausschleusgas P ist vorteilhafterweise ein geringer Anteil des Syntheserestgases O und soll die Anreicherung von Fremdgas, im wesentlichen Stickstoff aus eingetragener Falschluff, im Gaskreislauf verhindern. Die Menge des Ausschleusgases P ist somit nicht verfahrenstypisch, sondern von der technischen Qualität der Apparate, insbesondere der Feststoff-Eintragsorgane

in die beiden Stufen des Wirbelschichtvergasers, abhängig.  
Wird davon ausgegangen, dass 2% des mit der Braunkohle F  
eingesetzten Kohlenstoffs mit dem Ausschleusgas P aus dem  
System wieder ausgetragen werden, resultieren 182 t/h Roh-  
5 methanol Q einschließlich der äquivalenten Mengen an Neben-  
produkten. Das entspricht einem Strom stofflich gebundener  
Energie von 987 MW.

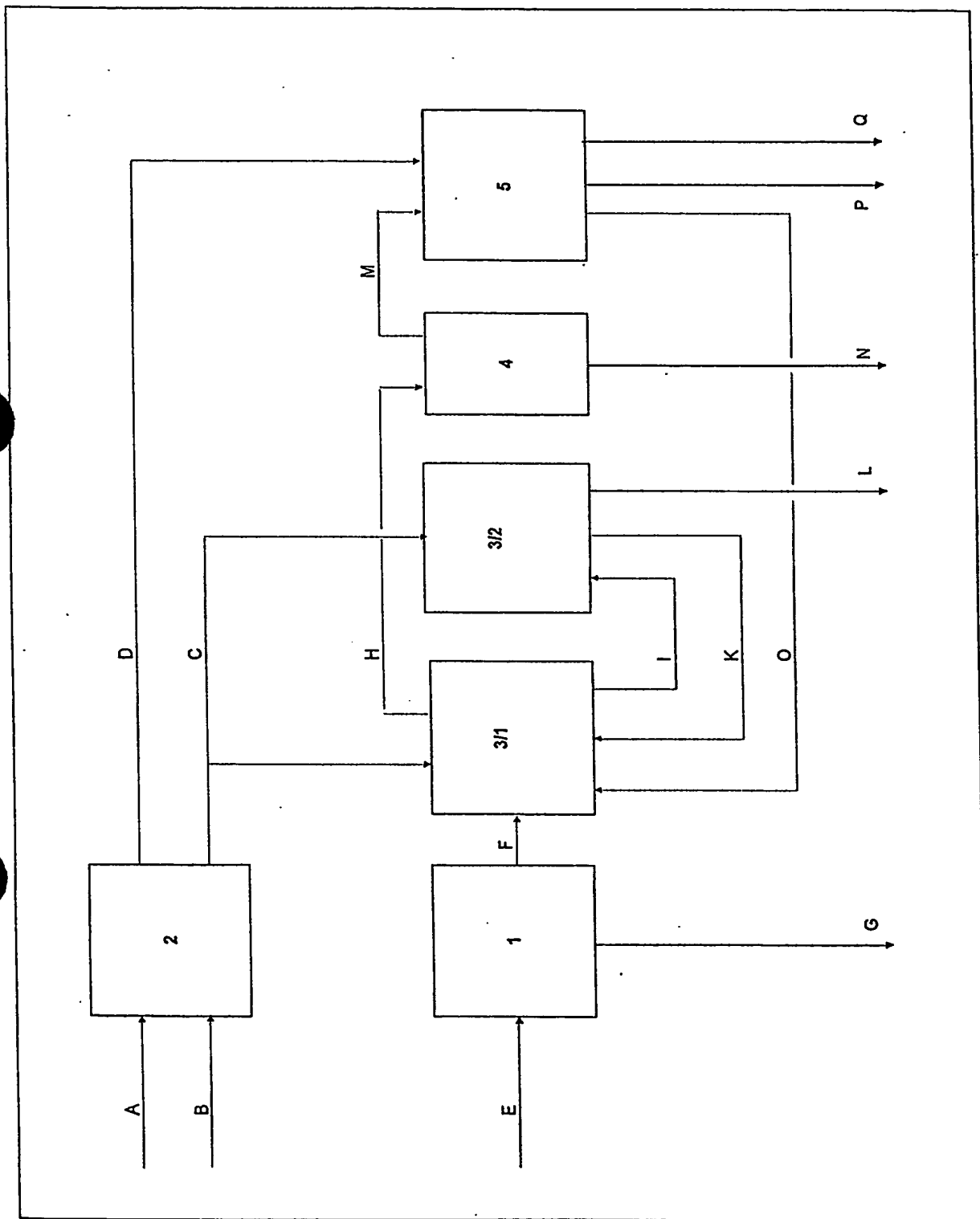
**Liste der verwendeten Bezugszeichen**

- 1 Wirbelschichttrockner
- 2 Wasserelektrolyse
- 3/1 Wirbelschichtvergaser, 1. Stufe
- 3/2 Wirbelschichtvergaser, 2. Stufe
- 4 Gasreinigung und -kühlung
- 5. Methanolsynthese
  
- A Wasser
- B Elektroenergie
- C Sauerstoff
- D Wasserstoff
- E Rohbraunkohle aufbereitet
- F Trockenbraunkohle
- G Abdampf
- H Rohgas
- I Vergasungsrückstand
- K Kohlendioxid-Sauerstoff-Gemisch
- L Asche
- M Reingas
- N Rückstände der Gasreinigung
- O Syntheserestgas
- P Ausschleusgas
- Q Rohmethanol

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger aus festen Kohlenstoffträgern insbesondere solcher verminderten Heizwertes durch eine Kombination von Verfahrensschritten, gekennzeichnet dadurch, dass das dem natürlichen Oxydationszustand des eingesetzten Kohlenstoffträgers entsprechende Energiedefizit durch Energie externer Herkunft, insbesondere Elektroenergie, kompensiert, der im Kohlenstoffträger enthaltene Kohlenstoff vollständig in den flüssigen Energieträger überführt und die extern zugeführte Energie in den herzustellenden flüssigen Energieträgern gespeichert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wesentlichen Verfahrensschritte der Kombination die Brennstofftrocknung zur Heizwerterhöhung des festen Kohlenstoffträgers, die Wasserelektrolyse zur Herstellung von Sauerstoff als Vergasungsmittel und von Wasserstoff als Synthesegaskomponente, die Vergasung des festen Kohlenstoffträgers zur Herstellung von Synthesegaskomponenten und die Synthese zur Herstellung des flüssigen Energieträgers darstellen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die extern zugeführte Energie Elektroenergie darstellt und für die Wasserelektrolyse zur Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die extern zugeführte Energie neben der Elektroenergie auch Wärmeenergie darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch,  
dass die Vergasung des Kohlenstoffträgers mit dem Sauerstoff aus der Wasserelektrolyse als Vergasungsmittel bevorzugt in einem zweistufigen Prozess mit einer vorwiegend reduzierenden Atmosphäre in der ersten Stufe und einer oxydierenden Atmosphäre in der zweiten Stufe erfolgt unter vollständiger Umsetzung des festen Kohlenstoffs durch Rückführung eines Gemisches aus Kohlendioxid und Sauerstoff aus der zweiten in die erste Vergasungsstufe.
6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Wärme zur Trocknung des Kohlenstoffträgers vollständig oder teilweise aus dem Vergasungsprozess ausgekoppelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass das Restgas aus der Synthese in den Vergasungsprozess zurückgeführt wird.



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE04/002766

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 58 507.9  
Filing date: 13 December 2003 (13.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse